

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-249959

(43)Date of publication of application : 22.09.1997

(51)Int.Cl.

C23C 8/22

C22C 19/03

C23C 8/02

(21)Application number : 09-002069

(71)Applicant : DAIDO HOXAN INC

(22)Date of filing : 09.01.1997

(72)Inventor : TAWARA MASAOKI
SENBOKUTANI HARUO
KITANO KENZO
HAYASHIDA TADASHI

(30)Priority

Priority number : 08 1634 Priority date : 09.01.1996 Priority country : JP

(54) METHOD FOR CARBURIZING TREATMENT TO AUSTENITIC METAL AND AUSTENITIC METAL PRODUCT OBTAINED THEREBY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To remarkably improve the surface hardness of an austenitic metal without deteriorating the strength and corrosion resistance of a base material and to obtain a hardened surface layer provided with corrosion resistance higher than that of the base metal according to circumstances, prior to carburizing treatment, by holding an austenitic metal in a heating state in a fluorine gas atmosphere and specifying the carburizing temp.

SOLUTION: For example, an austenitic stainless steel is heated at 250 to 450° C in a fluorine gas atmosphere, is held in this state and is next subjected to carburizing treatment at ≤680° C. Thereafter, pickling treatment is executed according to necessary. In such a way, the surface layer to a depth of 10 to 70μm from the surface of the steel is formed into a carburizing layer having 700 to 1050 (Hv) micro Vickers hardness and composed of austenitic phases free from chromium carbide grains. As for the obtd. carburizing treated product, the surface is hard, and not only the corrosion resistance of the austenitic metal itself is not deteriorated, but also it can respond to a requirement for the hardness of the base material or above according to circumstances.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.09.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3064937

[Date of registration] 12.05.2000

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-249959

(43)公開日 平成9年(1997)9月22日

| (51)Int.Cl. ⁹ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|--------|---------|---------|
| C 2 3 C | 8/22 | | C 2 3 C | 8/22 |
| C 2 2 C | 19/03 | | C 2 2 C | 19/03 Z |
| C 2 3 C | 8/02 | | C 2 3 C | 8/02 |

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 16 頁)

| | | | |
|-------------|----------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平9-2069 | (71)出願人 | 000126115 大同ほくさん株式会社 北海道札幌市中央区北3条西1丁目2番地 |
| (22)出願日 | 平成9年(1997)1月9日 | (72)発明者 | 田原 正昭 大阪府高槻市郡家新町31番14号 |
| (31)優先権主張番号 | 特願平8-1634 | (72)発明者 | 仙北谷 春男 大阪府富田林市藤沢台1丁目3-306-404 |
| (32)優先日 | 平8(1996)1月9日 | (72)発明者 | 北野 憲三 大阪府河内長野市小山田町1498-1 |
| (33)優先権主張国 | 日本(J P) | (72)発明者 | 林田 忠司 兵庫県西宮市育木町14番25号 |
| | | (74)代理人 | 弁理士 西藤 征彦 |

(54)【発明の名称】 オーステナイト系金属に対する浸炭処理方法およびそれによって得られたオーステナイト系金属製品

(57)【要約】

【課題】母材強度を劣化させず、しかも母材以上の耐食性を備えた硬質表面層を形成させるオーステナイト系金属に対する浸炭処理を可能にする。

【解決手段】浸炭処理に先立って、フッ素系ガス雰囲気下でオーステナイト系金属を加熱状態で保持し、ついで、浸炭処理の際の温度を680℃以下の温度に設定して浸炭するようにした。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 浸炭処理に先立って、フッ素系ガス雰囲気下でオーステナイト系金属を加熱状態で保持し、ついで浸炭処理の際の温度を680℃以下の温度に設定して浸炭処理することを特徴とするオーステナイト系金属に対する浸炭処理方法。

【請求項2】 浸炭処理の際の温度が、400～500℃に設定されている請求項1記載のオーステナイト系金属に対する浸炭処理方法。

【請求項3】 フッ素系ガス雰囲気下における上記加熱が、オーステナイト系金属を250～450℃の温度範囲にして行われる請求項1または2記載のオーステナイト系金属に対する浸炭処理方法。

【請求項4】 浸炭処理ののち、酸洗処理を行う請求項1～3のいずれか一項に記載のオーステナイト系金属に対する浸炭処理方法。

【請求項5】 オーステナイト系金属が、オーステナイト系ステンレスである請求項1～4のいずれか一項に記載のオーステナイト系金属に対する浸炭処理方法。

【請求項6】 オーステナイト系金属が、ニッケルを32重量%以上含有するNi基合金である請求項1～5のいずれか一項に記載のオーステナイト系金属に対する浸炭処理方法。

【請求項7】 表面から10～70μmの深さの表面層が炭素原子の侵入によって硬化して浸炭硬化層に形成され、この浸炭硬化層の硬度がマイクロビッカース硬度で700～1050(Hv)に形成され、上記浸炭硬化層が、クロム炭化物粒子が存在しないオーステナイト相から形成されていることを特徴とするオーステナイト系金属製品。

【請求項8】 オーステナイト系金属がオーステナイト系ステンレスである請求項7に記載のオーステナイト系金属製品。

【請求項9】 硬質表面層をもつオーステナイト系ステンレス製品の材料が、モリブデンを1.5～6重量%含有する安定形オーステナイト系ステンレスである請求項8記載のオーステナイト系金属製品。

【請求項10】 浸炭硬化層中の最大炭素濃度が1.2～2.6重量%である請求項7～9のいずれか一項に記載のオーステナイト系金属製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、オーステナイト系金属に対して浸炭処理を施し、その表面を硬質化する浸炭処理方法およびそれによって得られたオーステナイト系金属製品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】オーステナイト系金属、とくにオーステナイト系ステンレスは、高耐蝕性および高装飾性を有するため、最も広く使用されている。例えば、ボルト、ナ

ット、ねじ、ワッシャ、ピン等のファスナー類は、上記特性に鑑み、オーステナイト系ステンレス材料によって構成されている。また、食品機械や化学プラント、原子力分野等の高耐蝕性を要求される分野の機械、設備においては、各種のシャフト類、インペラー、金型、ばね、チェーン、バルブ部品等、多様な機械部品にステンレス製品が適用されている。しかしながら、上記のようなオーステナイト系ステンレス製品は、それ自体の材料強度は、一般の炭素鋼材と異なり、その多くは、最終形状に仕上げるまでの中間加工工程での強化によって高められる。例えば、プレス加工、押し出し成形加工、パンチング加工等によってオーステナイト系ステンレス自体の結晶構造を緻密化させ、材料強度を向上させることが行われている。このような中間加工工程での材料強度の強化の程度は、ボルト、ナット等の形状に対する制約や、押し出し成形加工等における金型コスト等の制約があることから、おのずと限界が生ずる。したがって、ボルト、ナット、ねじ等のファスナー類やポンプシャフト、ベアリング、ばねのような部品に、特別に表面剛性や焼付防止機能を要求される時には、①硬質クロムメッキやNi-P等の湿式メッキを施したり、②物理蒸着(physical vapor deposition, PVD)等の皮膜コーティングを施したり、③窒化のような浸透硬化処理を施すこと等が行われている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記のような湿式メッキや、PVD等のような皮膜コーティングについては、オーステナイト系ステンレス製品の表面に形成された皮膜の剥離等が生じ、製品寿命が短くなるという問題を生じる。

【0004】また、窒化のような浸透硬化処理のうち、窒化処理は、オーステナイト系ステンレス材料の表面から内部に窒素原子を浸透させて、その表面層を硬質窒化層に形成するという方法である。この方法では、オーステナイト系ステンレス製品の表面硬度は向上するものの、肝心の耐蝕性の低下が生ずるという大きな問題がある。そのうえ、ステンレス製品の表面粗度が悪くなったたり、表面が膨れたり、また、磁性を帯びたりするという難点もある。上記のように、窒化によって耐蝕性の低下が生ずるのは、窒化硬化層中において、オーステナイト系ステンレス材料自体が有している含有クロム原子(このクロム原子によって耐蝕性の向上が実現される)が、窒化により、CrN、Cr₂Nというクロム窒化物となって消費され、固溶クロム量が低下することによるものと考えられる。また、上記のような窒化物の生成によって、表面が膨れたり、表面粗度が悪くなる等の問題も生ずる。

【0005】上記浸透硬化処理の他の方法としては、浸炭法が存在する。しかし、従来の浸炭法は、オーステナイト系ステンレス製品の表面を炭素分を含有するガスと

接触させ、表面層中に炭素原子を浸透させ、硬質な浸炭層を形成するというものである。このような浸炭法においては、炭素原子の浸透性と固溶限度を考慮し、一般に鉄の A_1 変態点である 700°C 以上の温度で浸炭処理が行われるが、鉄の再結晶温度をはるかに超えた温度（鉄の再結晶温度は略 450°C ）に長時間保持されることとなり、オーステナイト系ステンレス材料自体の有する強度が著しく低下するという大きな欠点がある。このような浸炭法は、上記のように、浸炭によって材料自体の強度がかなり低下するという欠点があることから、元来がそれほど大きな材料硬度を有していないオーステナイト系ステンレス製品については、その適用が考慮されていない。また、先に述べたように、ボルト、ナット、ねじ等のファスナー類に対する強度の向上は、上記のようにプレス、押し出し、パンチング等によって行われていて、材料全体の強度向上を実現させることによって行われていることから、浸炭法によって表面硬度のみを向上させるという技術の適用は考慮されていないのが実情である。

【0006】本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、オーステナイト系金属自体の強度を低下させずに、表面硬度を大幅に向上させ、しかも、オーステナイト系金属自体の優れた耐蝕性が損なわれず、さらに、場合によっては母材以上の耐蝕性を備えた硬質表面層を形成することのできるオーステナイト系金属に対する浸炭処理方法およびそれによって得られたオーステナイト系金属製品の提供をその目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、本発明は、浸炭処理に先立って、フッ素系ガス雰囲気下でオーステナイト系金属を加熱状態で保持し、ついで浸炭処理の際の温度を 680°C 以下の温度に設定して浸炭処理するオーステナイト系金属に対する浸炭処理方法を第1の要旨とし、その浸炭処理方法によって得られた、表面から $10\sim 70\mu\text{m}$ の深さの表面層が炭素原子の侵入によって硬化して浸炭硬化層に形成され、この浸炭硬化層の硬度がマイクロビッカース硬度で $700\sim 1050(\text{Hv})$ に形成され、上記浸炭硬化層が、クロム炭化物粒子が存在しないオーステナイト相から形成されているオーステナイト系金属製品を第2の要旨とする。

【0008】本発明者らは、オーステナイト系金属に対する表面硬度を向上させるため、一連の研究を重ねる過程で、浸炭処理に際し、フッ素系ガスで前処理すると、オーステナイト系ステンレス等のオーステナイト系金属に対し、鋼の A_1 変態点以下の温度での浸炭処理が可能になるのではないかと着想し、これに基づき一連の研究を重ねた。この研究の過程で、前記の着想のように、浸炭処理に先立ち、または、浸炭処理と同時に、フッ素系ガスで処理すると、従来、不可能視されていた浸炭処理が可能になるのであり、特に、その浸炭処理の温度も従

来のような 700°C 以上の温度ではなく 680°C 以下の温度、好適には $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ にすると、より効果的な浸炭が実現できることを見いだした。そして、このようにすることにより、オーステナイト系ステンレス製品等のオーステナイト系金属製品の表面から $10\sim 70\mu\text{m}$ の深さの表面層が浸炭層に形成され、この浸炭層の硬度が、マイクロビッカース硬度で $520\sim 1180\text{Hv}$ 、好適には、 $700\sim 1050\text{Hv}$ に形成され、しかも、その浸炭層中にクロム炭化物粒子が析出しなくなるを見いだし、本発明に到達した。このようにして得られた浸炭処理品は、表面層が硬質になっており、しかもオーステナイト系金属自体の有する耐蝕性は殆ど損なわれていないばかりか、場合によっては、母材以上の高度の耐蝕性の要求に応えることもできる。また、表面が膨れたり、表面粗度が悪くなる等の難点もない。

【0009】上記クロム炭化物粒子は、通常、粒径が $0.1\sim 5\mu\text{m}$ のものをいうが、これより微細なクロム炭化物は、上記浸炭層中に含有されていたとしても表面硬度の向上等の効果の実現には、支障がない。また、上記浸炭硬化層中の最大炭素濃度を、 $1.2\sim 2.6$ 重量%にした場合には、表面硬度の向上効果が一層大きくなるうえ、浸炭硬化層が母材以上の耐蝕性を発揮するようになる。また、オーステナイト系金属製品を構成するオーステナイト系ステンレス材料等のオーステナイト系金属の材質が、ニッケルを 10 重量%以上または、モリブデンを $1.5\sim 6$ 重量%含有する安定形オーステナイト系ステンレスである場合には、浸炭による耐蝕性が最も良好になるという効果が得られるようになる。

【0010】また、本発明において、クロム炭化物粒子が存在しないオーステナイト相とは、炭素原子が母材格子中に侵入固溶してクロム炭化物を形成せず、母材同様のオーステナイト相から形成されていることをいう。具体的には、金属材料の結晶構造解析に普遍的に使用されるX線回折計(X-Ray Diffractometer)によって、 Cr_{23}C_6 、 Cr_7C_3 、 Cr_3C_2 等の結晶質の炭化物が確認できないオーステナイト相をいう。すなわち、オーステナイト系ステンレスの基相であるオーステナイト相(γ -相)は、その結晶構造が面心立方格子で格子定数が $a=3.59\text{\AA}$ であることから、X線回折により特定の回折ピークが得られる。これに対し、 Cr_{23}C_6 は、同じ面心立方格子であっても、格子定数が $a=10.6\text{\AA}$ であり、 Cr_7C_3 は、三方晶で格子定数が $a=14.0\text{\AA}$ 、 $c=4.53\text{\AA}$ であり、 Cr_3C_2 は、斜方晶で格子定数が $a=5.53\text{\AA}$ 、 $b=2.821\text{\AA}$ 、 $c=11.49\text{\AA}$ である。このため、これらのクロム炭化物は、上記オーステナイト相とは、結晶構造や格子定数が異なり、上記オーステナイト相で得られる回折ピークとは異なる回折ピークを生じる。したがって、浸炭硬化層にクロム炭化物が存在すると、X線回折によってオーステナイト相単相の場合には

見られないクロム炭化物のピークが現出することになる。一方、本発明における浸炭硬化層は、クロム炭化物が存在せず、炭素原子が侵入固溶して母相のオーステナイト相の格子が等方に歪み膨張したオーステナイト相となっていることから、X線回折によってもクロム炭化物のピークが現れない。

【0011】

【発明の実施の形態】つぎに、本発明の実施の形態について詳しく説明する。

【0012】本発明は、オーステナイト系金属に対して、フッ素ガスを用い前処理したのち、浸炭処理を施す。

【0013】上記オーステナイト系金属としては、オーステナイト系ステンレス、例えば鉄分を50重量%（以下「wt%」と略す）以上含有し、クロム分を10wt%以上含有するオーステナイト系ステンレス等が挙げられる。具体的には、SUS316、SUS304等の18-8系ステンレス材や、クロムを23wt%、ニッケルを13wt%含有するオーステナイト系ステンレスであるSUS310や309、さらに、クロム含有量が23wt%、モリブデンを2wt%含むオーステナイトフェライト2相系ステンレス材、モリブデンを1.5~6wt%含む安定型オーステナイト系ステンレス等が挙げられる。さらに、耐熱鋼であるインコイ（Ni含量30~45wt%、Cr10含量wt%以上、残Fe等）も含まれる。また、上記オーステナイト系金属には、ニッケル分45wt%以上、クロム20wt%、鉄30wt%、その他モリブデン等を含むニッケル基合金も含まれる。このように、本発明においてオーステナイト系金属とは、常温で実質的（実質的とは、60wt%以上がオーステナイト相を有することをいう）に、オーステナイト相を呈する全ての金属を意味し、従って、ニッケルをオーステナイト安定化元素であるマンガンで置換したような、Fe-Cr-Mn系金属も含まれる。本発明では、これらを母材という。

【0014】このようなオーステナイト系金属材料から形成されるオーステナイト系金属のうち、特に、オーステナイト系ステンレス材は、ボルト、ナット、ねじ、ワッシャー、ピン等のようなファスナー類等に多く使用されている。本発明において、オーステナイト系ステンレス製品等のオーステナイト系金属製品とは、上記のようなファスナー類を含む他、チェーン類、時計のケース、紡績用の杼（スピンドル）の先端、微細な歯車、ナイフ等の他、幅広い産業分野で使用されるステンレス材料からなる機械部品を含むものとする。

【0015】つぎに、上記のようなオーステナイト系金属に対し、浸炭処理に先立って、フッ素系ガス雰囲気下でフッ化処理が行われる。なお、このフッ化処理は、浸炭処理と同時に進めてもよい。このフッ化処理には、フッ素系ガスが用いられる。上記フッ素系ガスとしては、

NF_3 、 BF_3 、 CF_4 、 HF 、 SF_6 、 C_2F_6 、 WF_6 、 CHF_3 、 SiF_4 、 ClF_3 等からなるフッ素化合物ガスが挙げられ、これらは、単独でもしくは2種以上併せて使用される。また、これらのガス以外に、分子内にフッ素（F）を含む他のフッ素系ガスも上記フッ素系ガスとして用いることができる。また、このようなフッ素化合物ガスを熱分解装置で熱分解させて生成させた F_2 ガスや、あらかじめ作られた F_2 ガスも上記フッ素系ガスとして用いることができる。このようなフッ素化合物ガスと F_2 ガスとは、場合によって混合使用される。そして、上記フッ素化合物ガス、 F_2 ガス等のフッ素系ガスは、そのみで用いることもできるが、通常は N_2 ガス等の不活性ガスで希釈されて使用される。このような希釈されたガスにおけるフッ素系ガス自身の濃度は、容量基準で、例えば、10000~100000ppmであり、好ましくは20000~70000ppm、より好ましくは、30000~50000ppmである。このフッ素系ガスとして最も実用性を備えているのは NF_3 である。上記 NF_3 は、常温でガス状であり、化学的安定性が高く、取扱いが容易である。このような NF_3 ガスは、通常、上記 N_2 ガスと組み合わせ、上記の濃度範囲内で用いられる。

【0016】上記フッ化処理についてより詳しく述べると、本発明では、まず、炉内にバージン（未処理）のオーステナイト系金属を入れ、上記濃度のフッ素系ガス雰囲気下に、加熱状態で保持し、フッ化処理する。この場合、加熱保持は、オーステナイト系金属自体を、例えば、250~600℃、好適には、280~450℃の温度に保持することによって行われる。上記フッ素系ガス雰囲気中での上記オーステナイト系金属の保持時間は、通常は、10数分~数十分に設定される。オーステナイト系金属をこのようなフッ素系ガス雰囲気下で処理することにより、オーステナイト系金属の表面に形成された、 Cr_2O_3 を含む不動態皮膜がフッ化膜に変化する。このフッ化膜は、上記不動態皮膜に比べ、浸炭に用いる炭素原子の浸透を容易にする予想され、オーステナイト系金属の表面は、上記フッ化処理によって「C」原子の浸透の容易な表面状態になるものと推測される。

【0017】つぎに、上記のようなフッ素処理を行った後、浸炭処理を行う。浸炭処理は上記オーステナイト系金属自体を680℃以下の温度、好適には600℃以下の温度、より好適には400~500℃の温度に加熱し、 $\text{CO} + \text{H}_2$ 混合ガスからなる浸炭用ガス、または、 RX （ RX の成分は、 $\text{CO} : 23$ 容量%（以下「vol%」と略す）+ $\text{CO}_2 : 1$ vol%+ $\text{H}_2 : 31$ vol%+ $\text{H}_2\text{O} : 1$ vol%+残部 N_2 ）+ CO_2 混合ガスからなる浸炭用ガス等を用い、炉内を浸炭用ガス雰囲気にして行われる。このように、本発明では、浸炭処理をオーステナイト系金属の芯部の軟化・溶体化を生起させない低温で行うのであり、これが最大の特徴である。こ

の場合、上記CO+H₂混合ガスの比率は、COが2～10vol%、H₂が30～40vol%が好ましく、RX+CO₂混合ガスの比率は、RXが80～90vol%、CO₂が3～7vol%の割合が好ましい。また、浸炭に用いるガスは、CO+CO₂+H₂混合ガスも用いられる。この場合、それぞれの比率は、COが32～43vol%、CO₂が2～3vol%、H₂が55～65vol%の割合が好適である。

【0018】このように処理することにより、オーステナイト系金属の表面に「炭素」の拡散浸透層が深く均一に形成される。この浸透層は、基相である γ -相中に、多量のCが溶解して格子歪を起こした形態となっており、母材に比べて著しく硬度の向上を実現し、しかも耐蝕性も母材と同程度以上を保持している。例えば、代表的なオーステナイト系ステンレスであるSUS316板片をサンプルとし、これを炉内に入れ、NF₃+N₂(NF₃ 10vol%、N₂ 90vol%)のフッ素系ガス雰囲気下において、300℃で40分間フッ化処理し、ついで、上記フッ素系ガスを炉から排出したのち、浸炭用ガスであるCO+CO₂+H₂混合ガス(CO:32vol%+CO₂:3vol%+H₂:65vol%)を炉内に導入し、450℃で16時間保持し、浸炭処理した。その結果、SUS316板材の表面に、表面硬度Hv=880(芯部230～240)、深さ20 μ mの硬化層が形成された。この硬化サンプルをJIS 2371の塩水噴霧試験に供したところ、480時間を越えても全く発錆しなかった。また、上記硬化層は、ステンレス組織の耐腐食試験に用いられるビルラ試薬(酸性ピクリン酸アルコール溶液)でもエッチングされず、王水によってかるうじてエッチングされた。また、上記硬化サンプルは、表面粗度もほとんど悪化せず、膨れによる寸法変化ならびに磁性も生じていなかった。そして、本発明者らは、オーステナイト系金属の種類、浸炭処理温度等を種々に組み合わせてさらに研究を重ねた結果、浸炭処理温度が680℃を越えると、オーステナイト系金属の芯部の軟化が生じやすくなること、硬化層の耐蝕性が大幅に低下することを突き止めた。耐蝕性の見地からいえば、特に浸炭処理温度は600℃以下、好適には500℃以下に設定すると好結果がもたらされる。より好ましい浸炭処理温度は、先に述べたように、400～500℃である。また、本発明者らの研究の結果、オーステナイト系金属の中でも、ニッケルを多量に含む安定型オーステナイト系ステンレス、もしくは、モリブデンを1.5～6重量%含有する安定型オーステナイト系ステンレスであれば、特に耐蝕性が良好になり、さらに、最も代表的なステンレスであるSUS304系材料よりなる製品では、冷間加工度の低い材料ほど耐蝕性が良好となる点も確認された。

【0019】上記のようなフッ化処理および浸炭処理は、例えば、図1に示すような金属製のマッフル炉で行

われる。すなわち、このマッフル炉内において、まずフッ化処理をし、ついで浸炭処理を行う。図1において、1がマッフル炉、2はその外殻、3がヒータ、4は内容器、5はガス導入管、6は排気管、7はモーター、8はファン、11は金網製のかご、13は真空ポンプ、14は排ガス処理装置、15、16はポンプ、17は流量計、18はバルブである。この炉1内に、例えばオーステナイト系ステンレス製品10を入れ、ポンプ16を流路に接続しNF₃等のフッ素系ガスを炉1内に導入して加熱しながらフッ化処理をし、ついで排気管6からそのガスを真空ポンプ13の作用で引き出し排ガス処理装置14内で無毒化して外部に放出する。つぎに、ポンプ15を流路に接続し炉1内に先に述べた浸炭用ガスを導入して浸炭処理を行い、その後、排気管6、排ガス処理装置14を経由してガスを外部に排出する。この一連の作業によりフッ化処理と浸炭処理がなされる。

【0020】本発明では、上記浸炭処理を行ったのちの製品に対し、酸洗処理を行うこともできる。酸洗処理に用いる処理液としては、特に限定されるものではなく、フッ酸、硝酸、塩酸、硫酸等各種のものが用いられる。これらは、単独で用いてもよいが、例えば、硝酸+フッ酸、硝酸+塩酸、硫酸+硝酸等の混合液として用いることもできる。また、これらは常温で用いることもできるが、高温溶液として用いてもよい。さらに、硝酸、硫酸等の電解溶液を使用した電解処理を行ってもよい。

【0021】このように、本発明の浸炭処理によれば、処理品は、オーステナイト系金属自体の高耐蝕性を保持するのであるが、これは、つぎのような理由によると考えられる。すなわち、本発明においては、浸炭に先立って、フッ化処理を施すことによって、浸炭処理際の温度を680℃以下の低温で行うことが可能となるのであるが、このような低温による浸炭処理によって、オーステナイト系金属内に存在する固溶クロム成分(これが耐蝕性を発揮する)がCr₇C₃やCr₂₃C₆等の炭化物として析出しにくくなって、その析出量が低くなり、それによってオーステナイト系金属内に残存する固溶クロム成分が多くなるからと考えられる。これは、SUS316材をNF₃:10vol%+N₂:90vol%のフッ素系ガス雰囲気下300℃で40分フッ化処理したのち、CO:32vol%+CO₂:3vol%+H₂:65vol%の浸炭用ガス雰囲気下において600℃で4時間浸炭処理したもの(X線回折チャートを図3に示す)、450℃で16時間浸炭処理したもの(図2に示すX線回折チャートB)の硬化層のX線回折結果を、未処理品(図2に示すX線回折チャートA)のそれと対照することによってあきらかである。すなわち、図3に示す600℃での浸炭処理品においては、Cr₂₃C₆のピークがシャープで高い。これは、上記クロム炭化物が比較的多く析出し、オーステナイト系金属内に残存する固溶クロム成分が少なくなっていることを意味す

る。これに対して450℃で浸炭処理したもの(図2に示すB)においては、 Cr_{23}C_6 のピークがほとんど認められないことから、上記炭化物の析出量が著しく少なく、したがって、オーステナイト系金属内に残存する固溶クロム成分が多く、耐蝕性が高いものとみられる。

【0022】また、浸炭処理品の硬度の向上は、炭素原子の浸透による γ -格子歪み発生に起因することが考えられる。これは、450℃での浸炭処理品(図2に示すB)の、X線回折における γ -相のピーク位置、および480℃で浸炭処理後酸洗品(図2に示すX線回折チャートC)の γ -相のピーク位置が、SUS316未処理品の γ -相のピーク位置よりも低角度側(左側)にシフトしていることから、浸炭処理品(図2に示すB、C)には γ -格子歪が生じていることが明らかである。なお、上記X線回折は、RINT1500装置を用い、50kV、200mA、Cuターゲット、条件下に行った。

【0023】また、480℃で16時間浸炭処理したもの(a)、450℃で浸炭処理後酸洗したもの(b)、および600℃で浸炭処理したもの(c)の、浸炭硬化層中の炭素濃度のEPM分析結果を図7～図9に示す。本発明における代表的な温度範囲である480℃で浸炭処理したもの(a)〔図7〕および450℃で処理したもの(b)〔図8〕では、最大炭素濃度は、1.8～2.0wt%にも達している。これに対し、600℃で処理したもの(c)〔図9〕においては、最大炭素濃度が1.03wt%と低い(最表面のピークは付着物を感知したものである)。このように、本発明では、浸炭硬化層の炭素濃度が非常に高いことがもうひとつの特徴であり、高硬度の浸炭硬化層が形成される一因となっている。なお、本発明において形成される浸炭硬化層において、炭素濃度が最大になるところは、図7～図9のEPM分析結果からも明らかなように最表面である。この表面の最大炭素濃度は、浸炭処理の際の雰囲気ガスのカーボンポテンシャルによって変化するが、本発明で好適に実施される温度領域である400～500℃での処理によって形成される浸炭硬化層では、最大炭素濃度が1.2～2.6wt%の範囲の値をとることが判明している。

【0024】本発明においては、浸炭処理の温度が高くなり、特に450℃を越えると、たとえわずかでも Cr_{23}C_6 等の炭化物が硬化層の表面に析出するという現象が生じる。しかし、このような場合でも、その浸炭処理品を $\text{HF}-\text{HNO}_3$ 、 $\text{HCl}-\text{HNO}_3$ 等の強酸に浸漬すると、上記析出物が除去され、母材と同等以上の耐蝕性と、ビッカース硬度 $\text{Hv}=850$ 以上の高い表面硬度とを保持することができる。図2におけるCは、図2においてAで示すSUS316板材を480℃で浸炭処理をした後、濃度5v/v% $\text{HF}-15\text{v/v}\%$ HNO_3 の強酸に20分間浸漬した処理品のX線回折チャートで

あり、上記炭化物は全く観察されていない。このようにして、浸炭処理されたオーステナイト系金属、たとえばオーステナイト系ステンレス製品は、その表面に形成された浸炭硬化層の表面が浸炭によって黒色になっているとともに、場合によって、その浸炭硬化層の最表面層が鉄系内部酸化層になっている。すなわち、このような表面の内部酸化層は、浸炭の際の雰囲気中に、場合によって、多少酸素原子が存在しており、この酸素原子の存在により形成されるものである。このような内部酸化層の除去は、先に述べたように、 $\text{HF}-\text{HNO}_3$ 、 $\text{HCl}-\text{HNO}_3$ 等の強酸に浸漬して、上記析出物を除去することにより行うことができ、それによって、母材と同等以上の耐蝕性と、ビッカース硬度 $\text{Hv}=850$ 以上の高い表面硬度とを保持することができる。そして、上記処理によって、内部酸化層が除去されたオーステナイト系ステンレス製品は、浸炭処理を施す前の光輝状態を示すようになる。これについてより詳しく述べると、浸炭処理後に、その処理品の表面をよく観察すると、最表面層において、表面から深さ2～3 μm に暗色を呈する層が存在し、これが鉄の内部酸化層であることがX線回折によって確かめられた。これは、つぎのように考えられる。すなわち、400～500℃の範囲でのCOを含む雰囲気下では、浸炭($2\text{CO}\rightarrow\text{CO}_2+\text{C}$)と同時にFeの酸化($4\text{CO}_2+3\text{Fe}\rightarrow4\text{CO}+\text{Fe}_3\text{O}_4$)が共存する領域であり、このために上記内部酸化層が形成されたものと考えられる。このような鉄の内部酸化層は、700℃以上の温度で処理する従来の浸炭処理法ではみられないものである。480℃で12時間浸炭処理を行ったSUS316L(C含量0.02wt%、Cr含量17.5wt%、Ni含量12.0wt%、Mo=2.0wt%)系ソケットボルト、ならびにワッシャの例でさらに述べると、硬化層深さは30 μm 、表面硬度はマイクロビッカースで $\text{Hv}=910$ を示した。つぎに、黒色の、これら浸炭処理品を50℃に加熱した5wt% $\text{HF}-25\text{wt}\%$ HNO_3 溶液に20分間浸漬した後、ソフトブラストをかけたところ、ほぼ浸炭処理を施す前の光輝状態の外観を持つソケットボルトならびにワッシャが得られた。これをJIS 2371の塩水噴霧試験に供したところ、2000時間を過ぎても全く発錆しなかった。また、JIS 0578の塩化第二鉄を用いた孔食試験の結果もほとんど未処理SUS316材と同等であった。さらに、480℃で浸炭処理した硬化品の耐蝕性については、塩水噴霧試験では母材と同等であったが、有機、無機の耐酸試験並びに生理食塩水に対する溶出試験では、母材素材以上の耐蝕性が確認された。この理由については、現状では明らかではないが、表層部に形成されたC濃化層に由来した、障壁バンドが形成され、金属イオンの拡散が阻止されているのも一因と見られる。

【0025】なお、上記浸炭硬化層に関してであるが、500℃以下の低温領域においては、オーステナイト組

織下でのCの拡散速度が相当遅いため、最も硬化層が厚くなるSUS316L系の場合でも、処理温度490℃、処理時間12時間で37μmの浸炭硬化層ができるが、さらに12時間浸炭時間を追加しても、全浸炭硬化層は、49μmにしかならない。70μmを越える硬化層深さを得るためには、70時間以上を要することになる。おそらく、このような長時間処理は経済性を失うであろう。できるだけ深い硬化層を要求されるドリルタッピングの場合でも、40μmの硬化層で2.3tのSPCC（冷延鋼板）が充分ドリリング可能であり、経済性を失わない処理時間の範囲で、有用な浸炭硬化層を得ることができる。

【0026】

【発明の効果】以上のように、本発明は、浸炭処理に先立って、または、浸炭処理と同時に、フッ素系ガス雰囲気下でオーステナイト系金属を加熱状態で保持するため、浸炭処理の際の温度を680℃以下の低温にすることができる。したがって、オーステナイト系金属自身の有する耐蝕性、高加工性等を全く損なうことなく、高い表面硬度を実現することが可能となる。しかも、場合によっては、母材以上の高い耐蝕性も得ることができる。そして、本発明では、浸炭処理によって上記のような表面硬度を向上させることから、オーステナイト系金属表面の表面粗度の悪化現象や、膨れに基づく寸法精度の低下ならびに、オーステナイト系金属自体が磁性を帯びる等の不都合を全く生じない。

【0027】このようにして得られたオーステナイト系ステンレス製品等のオーステナイト系金属製品は、オーステナイト系金属製品の表面から10～70μmの深さの表面層が、炭素原子の侵入によって硬化して浸炭硬化層に形成され、この浸炭硬化層の硬度がマイクロビッカース硬度で、520～1180(Hv)、好適には、700～1050(Hv)に形成されている。しかも、上記浸炭硬化層中に、クロム炭化物粒子が析出していないため、得られる製品は、まったく耐蝕性が劣化しない。しかも、浸炭硬化層中の最大炭素濃度が1.2～2.6重量%である場合には、最表層部のC濃化バンドの形成により、母材以上の耐蝕性を発揮する。しかも、高い表面硬度を備えている。そのため、オーステナイト系金属製品のうち、オーステナイト系ステンレスからなる、ボ

ルト、ナット、ねじ等のファスナー類から、一般産業分野において使用される、機械部品、すなわち、各種のシャフト類やインペラー、ベアリング、ばね類、バルブ部品等、多様なステンレス製機械部品に有用である。

【0028】つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

【0029】

【実施例1および比較例1】実施例として、SUS316（Cr含量18wt%，Ni含量12wt%，Mo含量2.5wt%，残部Fe）およびSUS304（Cr含量18wt%，Ni含量8.5wt%，残部Fe）の2.5mm厚板片をそれぞれ準備した。また、ニッケル基材料であるNCF601（Ni含量60wt%，Cr含量23wt%，Fe含量14wt%）の1mm厚板片を準備した。比較例として、フェライト系ステンレスであるSUS430（C含量0.06wt%，Cr含量17.5wt%，残部Fe）および、マルテンサイト系ステンレスであるSUS420J₂（C含量0.32wt%，Cr含量13wt%，残部Fe）の2.5mm厚板片をそれぞれ準備した。

【0030】つぎに、これらの材料を、それぞれ図1に示すマッフル炉1内に入れ、炉1内を十分に真空バージした後、300℃に昇温させた。そして、その状態でフッ素系ガス（NF₃：10vol%+N₂：90vol%）を入れ、炉1内を大気圧と同圧にし、その状態で10分間フッ化処理した。つぎに、上記フッ素系ガスを炉1から排出した後、炉1内を450℃まで加熱し、その温度を保持した状態で、浸炭用ガス（CO：10vol%+CO₂：2vol%+H₂：10vol%+残部N₂）を導入し、16時間保持して浸炭処理した。

【0031】得られたサンプルは、実施例品（SUS316，SUS304，NCF601）については、表面が黒色となっていた。比較例品については、このような黒色表面化は生じていなかった。つぎに、実施例品について、上記黒色表面層をこすり落とし、表面硬度、浸炭硬化層の深さを求めた。なお、比較例品も対照用として同様の測定を行った。その結果を表1に示す。

【0032】

【表1】

| | | 表面硬度 (Hv) ()内は芯部硬度 | 硬化層深さ (μ m) |
|-------------|----------------------|------------------------|---------------------|
| 実 施 例 | SUS316 | 870~890 (230~240) | 20 |
| | SUS304 | 900~920 (320~350) | 22 |
| | NCF601 | 720~730 (300~320) | 12 |
| 比 較 例 | SUS430 | 190~210 (190~210) | なし |
| | SUS420J ₂ | 190~210 (190~210) | なし |

【0033】上記表1の結果からあきらかなように、実施例品は、いずれも浸炭処理により表面硬度が著しく向上しており、浸炭硬化層も形成されているのに対し、比較例品ではそのような現象が全くみられないことがわかる。なお、これら実施例のSUS316, SUS304, NCF601の断面の顕微鏡写真を図4, 図5, 図6に示す。これらは、光学顕微鏡を用い、倍率600倍で撮影したものである。これらの図において、図の下側から生地層、浸炭硬化層、樹脂層（真黒の部分）を示している。なお、上記樹脂層は、試料を樹脂中に埋め込んだ状態における埋め込み樹脂からなる層のことである。

【0034】つぎに、上記実施例品について、それぞれエメリーペーパーによって研磨光沢をだし、JIS 2371の塩水噴霧試験（SST）および15wt% HNO₃の50℃溶液に浸漬して再度別種の耐蝕性試験を行うとともに、透磁率も測定した。その結果を、SUS316, SUS304, NCF601の未処理品、ならびにそれらの材料を窒化した窒化品と併せて表2に示した。

【0035】
【表2】

| | | SUS316 | SUS304 | NCF601 |
|--------------------------------------|-------------|---------------------|---------------------|---------|
| S S T ま で の 時 間 | 未処理 | 480時間以上 | 480時間以上 | 480時間以上 |
| | 580℃ 窒化品 | 1.5時間 | 1.5時間 | 480時間以上 |
| | 実施例1 | 480時間以上 | 24時間 | 480時間以上 |
| 50H CN 150 % 浸 漬 | 580℃ 窒化品 | H ₂ 気泡発生 | H ₂ 気泡発生 | 表面黒色化 |
| | 実施例1 | 変化なし | 変化なし | 変化なし |
| 透 磁 率 測 定 μ | 未処理 | 1.002 | — | — |
| | 580℃ 窒化品 | 1.251 | — | — |
| | 実施例1 | 1.002 | — | — |
| 板 厚 寸 法 精 度 (mm) | 未処理 | 2.495 | 2.495 | 1.004 |
| | 580℃ 窒化品 | +0.015 | +0.015 | +0.007 |
| | 実施例1 | +0.002 | +0.003 | +0.001 |

【0036】なお、上記SUS316, SUS304, NCF601において、比較例となる窒化品の製作は、つぎのようにして行った。すなわち、上記実施例で用いたのと同様の炉を用い、同様の条件で同様のフッ素系ガスを炉内から排出したのち、窒化ガス（NH₃ : 50vol% + N₂ : 25vol% + H₂ : 25vol%）を導入し、炉内を580℃に昇温させ、その状態で

3時間保持して窒化処理した。

【0037】上記表2の結果より、実施例品は、窒化品よりもSST発錆までの時間が長く、また15wt% HNO₃ 浸漬でも変化がなく、窒化品よりも著しく耐蝕性に優れていることがわかる。また、窒化品が磁性を帯びているのに対し、実施例品は、磁性を全く帯びないことがわかる。さらに、実施例品は窒化品に比べてほとんどふくれが生じていず、寸法精度が高いこともわかる。

【0038】

【実施例2】SUS316 (Cr含量17wt%, Ni含量13wt%, Mo含量3wt%, 残部Fe) 線材より圧造成形したM6ボルトと、非磁性ステンレス (Cr含量17.8wt%, Ni含量11.5wt%, Mn含量1.4wt%, N含量0.5wt%, 残部Fe) 線材より圧造成形したタッピングねじ (直径4mm) ならびに、実施例1で使用了したSUS316板材, SUS304板材をサンプルとし、図1に示す炉内に入れ、400℃に加熱、実施例1と同様にしてフッ化処理した。つぎに、浸炭用ガスとの混合ガス (CO: 50vol% + H₂: 10vol% + 残部N₂) を炉内に導入し、その状態で32時間保持し、処理した。この場合には、フッ化処理と浸炭処理とが略同時に行われている。そして、得られたサンプルをエアブラストにかけ、表面の黒色層 (1~2μm厚) を除去して表面高度を測定したところ、SUS316からなるM6ボルトの硬度はHv=820、非磁性タッピングねじの硬度はHv=860、SUS316板材の硬度はHv=780、SUS304板材の硬度はHv=830で、硬化層の深さは、それぞれ18μm, 19μm, 20μm, 21μmであった。

【0039】つぎに、上記のようにして得られた実施例品を15wt% HNO₃ の60%溶液に30分浸漬し、附着鉄分を完全に除去したのち、前記SST試験にかけ、耐蝕性を試験した。その結果、SUS316のボルト、非磁性ステンレスねじ、SUS316板材の3者は480時間を越えても全く発錆しなかった。また、30

4板材については、71時間経過後、かすかに赤く発錆した。これらの結果から、耐蝕性も前記の実施例と、ほぼ同様に優れた結果が得られることがわかる。

【0040】

【実施例3】実施例1で用いたSUS316板材, SUS304板材およびNCF601板材を実施例1と同様の炉に入れ、400℃に昇温し、実施例1で用いたと同様のフッ素系ガスを導入し、実施例1と同様にしてフッ化処理した後、各材料を480℃に昇温させ、その状態で浸炭用ガス (吸熱型発生ガス: RX: 30vol% + CO₂: 2.5vol% + N₂: 65vol% からなる混合ガス) を導入した。そして、その状態で12時間保持した後、取り出した。得られた実施例品の表面には、実施例1と同様、黒色スケールが付着していた。そこで、この黒色スケールを除去するため、強酸浸漬処理を行った。すなわち、上記強酸 (HNO₃: 15vol% + HF: 3vol% の混合溶液) の50℃溶液に10分浸漬したのち、エアブラストに軽くかけた。その結果、黒色スケールが除去され、未処理品 (フッ化処理、浸炭処理のなされていないもの) と同様の表面外観となった。他方、上記のような強酸浸漬処理を施さず、単にフッ化処理した後、浸炭処理を施した実施例品と上記強酸浸漬処理を行ったものとは対比し、表面硬度、硬化層の深さ、およびSST発錆試験を行った。その結果は、表3のとおりである。

【0041】

【表3】

| | | 316ボルト | 非磁性 タッピングねじ | 316板材 | 304板材 |
|------------------|------|-------------|----------------|-------------|--------|
| 芯部硬度 | | Hv=370 | Hv=480 | Hv=240 | Hv=340 |
| 表面硬度 | 浸炭後 | Hv=900 | Hv=920 | Hv=870 | Hv=920 |
| | 酸処理後 | Hv=850 | Hv=870 | Hv=820 | Hv=670 |
| 硬化層深さ μm | 浸炭後 | 28 | 27 | 28 | 27 |
| | 酸処理後 | 25 | 24 | 25 | 20 |
| SST までの 時間 | 浸炭後 | 24時間 | 12時間 | 26時間 | 7時間 |
| | 酸処理後 | 480時間 以上 | 480時間以上 | 480時間 以上 | 36時間 |

【0042】上記のように、強酸浸漬処理を施すと、それを施さないものに比べて、耐蝕性が大幅に向上することがわかる。

【0043】なお、316板材の強酸浸漬処理品について、X線回折処理を行った結果は、図2のCと同様であり、図2のCではCr炭化物は全く同定されていない。また、生地γ-相格子に炭素を多量に含んだことによる格子歪みの発生によって、γ-相のピーク位置が未処理材のそれよりかなり低角度側にシフトしており、このことは、大きな格子歪みが発生し、硬化の起源となっていることの証となっている。

【0044】

【実施例4】実施例1で用いたSUS316の板材を実施例1と同様にしてフッ化処理をしたのち、600℃に昇温させた。つぎに、浸炭用ガス (N₂ 50vol% + RX 50vol%) を導入し、4時間保持した後、取り出した。

【0045】この実施例品は、表面硬度Hv=900、硬化層の深さ35μmであった。つぎに、表面をよく研磨した後、SST発錆試験に供した。発錆までの時間は、4時間であり、窒化品に比べ、SST発錆試験の結果は良好ではあるが、ステンレスの耐蝕性としては不充

分と考えられる。この実施例品のX線回折結果は、図3と同様であり、Cr炭化物、Mo炭化物のシャープな回折線が多く認められた。

【0046】

【実施例5】実施例2で用いたSUS316板材からなるボルトおよび非磁性ステンレスからなるタッピングねじを用い、実施例3と同様にフッ素系ガスと浸炭用ガスの混合ガスを用い、フッ化処理と浸炭処理とを同時に行った。この場合、温度は510℃であり、保持時間は8時間に変えた。このようにして得られたねじ類の頭部の表面硬度は、それぞれHv=920とHv=980であり、硬化層深さは、それぞれ26μm、28μmであった。

【0047】つぎに、実施例3と同様にして強酸浸漬処理を施したのち、表面硬度を測定した結果、表面硬度は、それぞれHv=580、Hv=520と大幅に低下した。

【0048】この原因は、実施例3の場合よりも浸炭温度が30℃高くなったことから、表面層側にクロム炭化物が多く析出し、そのため、耐蝕性劣化部が大きくなり、その部分が強酸によって浸食除去されたことから、表面硬度の低下現象が生じたためと予測される。

【0049】

【実施例6】溶体化処理（固溶化処理）を施したものと、同程度の芯部硬度（Hv=150～160）を有する複数個のSUS316（Cr含量17.5wt%，Ni含量11wt%，Mo含量2wt%）板片およびSUS304（C含量0.06wt%，Cr含量17.5wt%，Ni含量8wt%，残部Fe）板片ならびにSUS316線材から圧造成形したM6ボルトをそれぞれ複数個準備した。これら複数個準備したうちの、数個の板片およびボルトをそれぞれ図1に示す実験炉に入れ、320℃に加熱し、その状態でフッ素系ガス（NF₃：10vol%+N₂：90vol%）を吹込みフッ化処理した後、同炉から取り出しフッ化サンプルとした。

【0050】つぎに、残りの非フッ化サンプルと、上記のようにしてフッ化処理されたフッ化サンプルとを一緒にして再び図1に示す実験炉に入れ460℃に昇温させ、その温度を保持した状態で浸炭用ガス（CO：20vol%+H₂：75vol%+CO₂：1vol%）を吹込み12時間保持して浸炭処理した。

【0051】上記のように処理されたサンプルのうち、フッ化サンプル（実施例品）についてはそれぞれ表面が黒色を呈していた。これに対しフッ化処理をしていない非フッ化サンプル（比較例品）に付いては殆ど処理前の外観、金属光沢を保っていた。つぎに、上記実施例品に付いて表面硬度を調べたところ、それぞれHv=920～1050の表面硬度を示した。また、実施例品の硬化層の深さはそれぞれ20μm～25μmであった。他方、フッ化処理を行わなかった比較例品に付いては、全

く表面硬度の向上は見られなかった。

【0052】

【比較例2】実施例6で用いたSUS316線材を、圧造成形したM6ボルトを対象とした。このボルトは、その頭部ならびにネジ山部が、それぞれ上記圧造成形により硬度がHv=350～390に達している。このボルトをジョブショップ（熱処理受託加工メーカー）における通常のオールケース型浸炭炉に入れ920℃で60分の浸炭処理を施した。

【0053】その結果、浸炭処理されたボルトの表面硬度はHv=580～620となり硬化層の深さは250μmとなっていた。しかしながら、ボルトの頭部およびねじ山部の硬度はHv=230～250と著しく低下していた。そして、このような浸炭処理のなされたボルトを塩水噴霧試験に供したところ、6時間で全面に赤錆が発生した。

【0054】

【実施例7】SUS316L材およびSUS310材（C含量0.06wt%，Cr含量25wt%，Ni含量20.5wt%）ならびにXM7材（C含量0.01wt%，Cr含量18.5wt%，Ni含量9.0wt%，Cu含量2.5wt%）より圧造したM4ソケットボルトならびにSUS304材より成形したM6ボルトを準備し、いずれも頭部の表面硬度を測定した。SUS316L製ボルト；Hv=340、SUS310製ボルト；Hv=350、XM7製ボルト；Hv=320、SUS304製ボルト；Hv=400であった。つぎに、これらを図1に示す炉にて350℃に加熱した時点で、N₂+5vol%NF₃混合ガスを15分間導入した後、N₂ガスだけに切り換え、480℃に昇温した。つぎに、H₂：20vol%+CO：10vol%+CO₂：1vol%+残部N₂の浸炭性ガスを導入し、その雰囲気中で15時間保持して取り出した。全サンプルが黒色を呈していたが、洗浄後、表面硬度と炭化硬化層深さを測定したところ、SUS316では、表面硬度Hv=880、硬化層深さ38μm、SUS310では、表面硬度Hv=920、硬化層深さ30μm、XM7では、表面硬度Hv=890、硬化層深さ33μm、SUS304では、表面硬度Hv=1080、硬化層深さ20μmであった。ついで、炭化硬化層の断面を王水で腐食して顕微鏡観察を行ったところ、SUS304ボルトは硬化層、未硬化部共に黒色を呈しているのに対し、SUS316およびSUS310からなるボルトは、炭化硬化層が白色を帯びて明るくなっており、XM7からなるボルトはややこの二者に比べて暗色を呈していた。

【0055】つぎに、これらのサンプルの全てを、50℃の5wt%HF-20wt%HNO₃溶液に10分間浸漬して取り出した。強酸浸漬後の炭化硬化層の状態は、つぎのとおりであった。SUS316では、表面硬度Hv=860、硬化層深さ=35μm、SUS310

では、表面硬度 $H_v=880$ 、硬化層深さ $=28\mu m$ 、XM7では、表面硬度 $H_v=650$ 、硬化層深さ $=25\mu m$ 、SUS304では、表面硬度 $H_v=450$ 、硬化層深さ $=5\mu m$ であった。また、SUS316、SUS310、XM7の酸浸漬品をJIS 2371の塩水噴霧試験に供したが、いずれも2000時間を越えても発錆しなかった。

【0056】

【実施例8】実施例1で使用了SUS316ソケットボルトを実施例1で示したと同一のフッ化処理を施した後、 $510^\circ C$ において、 $H_2:20vol\%+CO:10vol\%+CO_2:1vol\%+残部N_2$ の浸炭性ガスで12時間保持して取り出した。頭部の表面硬度は $H_v=1020$ 、浸炭硬化層の深さは、 $45\mu m$ であった。つぎに $50^\circ C$ の $5wt\%HF-28wt\%HNO_3$ 溶液に10時間浸漬して取り出し、硬化層状態を調べたところ、表面硬度 $H_v=650$ で、硬化層は、 $20\mu m$ と、浸漬前に比べて減少しており、 $HF-HNO_3$ 溶液によって、エッチングされていることがわかった。

【0057】

【実施例9】Cu分を $2wt\%$ 含んだSUS316L線材から、4ミリ径のドリルタッピングねじ(首下長 $25mm$)を圧造形成した。これを、実施例1と同様の方法で、浸炭処理条件のみを、 $490^\circ C$ 、処理時間16時間として浸炭処理を施した。その後、処理品を $55^\circ C$ の $3wt\%HF-15wt\%HNO_3$ 溶液に15時間浸漬し、さらにショットブラストをかけた。ショットブラスト後のものの浸炭硬化層を測定したところ、表面硬度 $H_v=890$ 、硬化層深さ $42\mu m$ であった。つぎに、2.3tのSPCCを準備し、ハンドドライバで、ドリリングテストをしたところ、鉄系浸炭品とほぼ同等の

ドリリング性能が得られた。

【0058】

【実施例10】実施例1で使用了316Lソケットボルトと、310ボルトを実施例1と同様な方法でフッ化処理し、つぎに、 $430^\circ C$ まで上昇し、また実施例1と全く同様の浸炭性ガスを用いて24時間保持し、取り出した。この時の表面硬度は、316材で $H_v=720$ 、310材で $H_v=780$ 、硬化層厚さは、それぞれ $21\mu m$ 、 $16\mu m$ であった。

【0059】

【実施例11】SUS316(Cr含量 $17wt\%$ 、Ni含量 $13.5wt\%$ 、Mo含量 $2.5wt\%$ 、C含量 $0.07wt\%$ 、残部Fe)の圧延板片($2.5t\times15\times15$)およびSUS316L(Cr含量 $17wt\%$ 、Ni含量 $14wt\%$ 、Mo含量 $2.5wt\%$ 、C含量 $0.035wt\%$ 、残部Fe)の引き抜き線材より加工したポンプシャフトを複数個準備した。これらの材料の芯部硬度は、板片で $H_v=220\sim230$ 、シャフト材で $H_v=360\sim370$ であった。これらの材料のそれぞれの一部を実施例7に示した処理法で浸炭処理を行い、ついで、 $55^\circ C$ の $4\%HF-15\%HNO_3$ 溶液に20分浸漬して取り出した。その後表面をダイヤモンドペーストで研磨仕上げを行った。また、比較例として、未処理のSUS316の圧延板片およびSUS316Lのシャフト材を同様にダイヤモンドペーストで研磨仕上げを行い、供試材とした。これらの供試材について、50%硫酸、5%塩酸、40%酢酸による耐酸試験を行い、時間・平方メートル当たりの溶出量を測定した。その結果を下記の表4に示す。

【0060】

【表4】

単位: $(g/m^2 \cdot h)$

| | 未 処 理 | | 実 施 例 | |
|--|-------------|-----------------|-------------|-----------------|
| | SUS316 板 | SUS316L シャフト | SUS316 板 | SUS316L シャフト |
| 50%硫酸 $50^\circ C$ $\times 3$ 時間 | 1.9 | 2.25 | 0.086 | 0.29 |
| 5% 塩酸 $50^\circ C$ $\times 6$ 時間 | 3.2 | 3.5 | 0.15 | 0.21 |
| 40%酢酸 煮沸 $\times 10$ 時間 | 0.11 | 0.30 | 0.03 | 0.09 |

【0061】上記表4の結果からわかるとおり、上記実施例11の浸炭処理を行ったSUS316の圧延板片およびSUS316Lのシャフト材では、未処理材(すなわち母材)よりも良好な耐酸性を示した。

【0062】

【実施例12】一般市販のSUS304(Cr含量 $18.5wt\%$ 、Ni含量 $8.5wt\%$ 、C含量 0.08

$wt\%$ 、残部Fe)板材の軟質品(母材硬度 $H_v=170\sim180$)と、SUS316(Cr含量 $17wt\%$ 、Ni含量 $13.5wt\%$ 、Mo含量 $2.5wt\%$ 、C含量 $0.06wt\%$ 、残部Fe)板材(母材硬度 $H_v=210\sim230$)より、それぞれ、 $2t\times10\times10$ のサンプルを複数個準備した。これらの一部を、図1に示す処理炉において $440^\circ C$ に昇温し、 $10\%NF_3+90$

%N₂ ガスを25分吹き込んだ。ついで、H₂ 32vol%+CO20vol%+CO₂ 1vol%+残部N₂の浸炭性ガスを導入し、8時間保持して取り出した。つぎに、55℃の4%HF-15%HNO₃ 溶液に20分浸漬し、表面層状況を調査したところ、SUS304板材で、硬化層深さが8μm、表面硬度がHv=380であった。SUS316板材で、硬化層深さが12μm、表面硬度がHv=550であった。これら浸炭処理品と未処理品を実施例11と同様に、ダイヤモンドペースト

で研磨仕上げを行ったのち、65℃の15%HNO₃ 溶液でパッシベーション処理を施して供試サンプルとした。つぎに、生理食塩水(0.9%NaCl, 37℃)を準備し、各サンプルを1週間浸漬して金属イオンの溶出状況を原子吸光分析により調査した。その結果を下記の表5に示す。

【0063】

【表5】

単位: (p. p. m)

| | | Ni | Fe | Cr | Mo |
|-----|--------|------|-----|----|-----|
| 未処理 | SUS304 | 0.7 | 6.2 | — | — |
| | SUS316 | 0.8 | 7.1 | — | 0.1 |
| 実施例 | SUS304 | 0.2 | 1.2 | — | — |
| | SUS316 | 0.05 | 0.6 | — | — |

【0064】上記表5の結果から明らかなように、未処理品は、浸炭処理品に比べFeイオンおよびNiイオンの溶出が多いことがわかる。すなわち、本発明の浸炭処理により、未処理品(すなわち母材)よりも耐蝕性が向上することがわかる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の浸炭処理に用いる炉の構成図である。

【図2】SUS316未処理品、SUS316板材の浸炭処理を450℃で行った処理品およびSUS316板材の浸炭処理を480℃で行った後、強酸浸漬処理を行った処理品のX線回折チャートである。

【図3】SUS316板材の浸炭処理を600℃で行った処理品のX線回折図である。

【図4】SUS316板材の浸炭を450℃で行った処理品の断面の顕微鏡写真図である。

【図5】SUS304板材の浸炭を450℃で行った処理品の断面の顕微鏡写真図である。

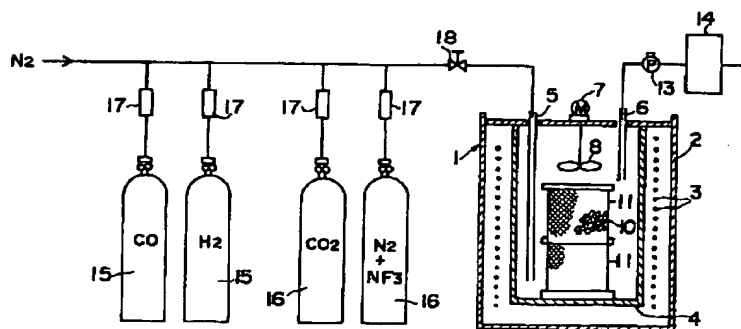
【図6】NCF601板材の浸炭を450℃で行った処理品の断面の顕微鏡写真図である。

【図7】SUS316板材の浸炭処理を480℃で行った処理品のEPMA分析結果である。

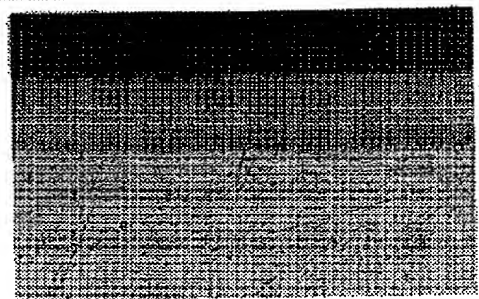
【図8】SUS316板材の浸炭処理を450℃で行った処理品のEPMA分析結果である。

【図9】SUS316板材の浸炭処理を600℃で行った処理品のEPMA分析結果である。

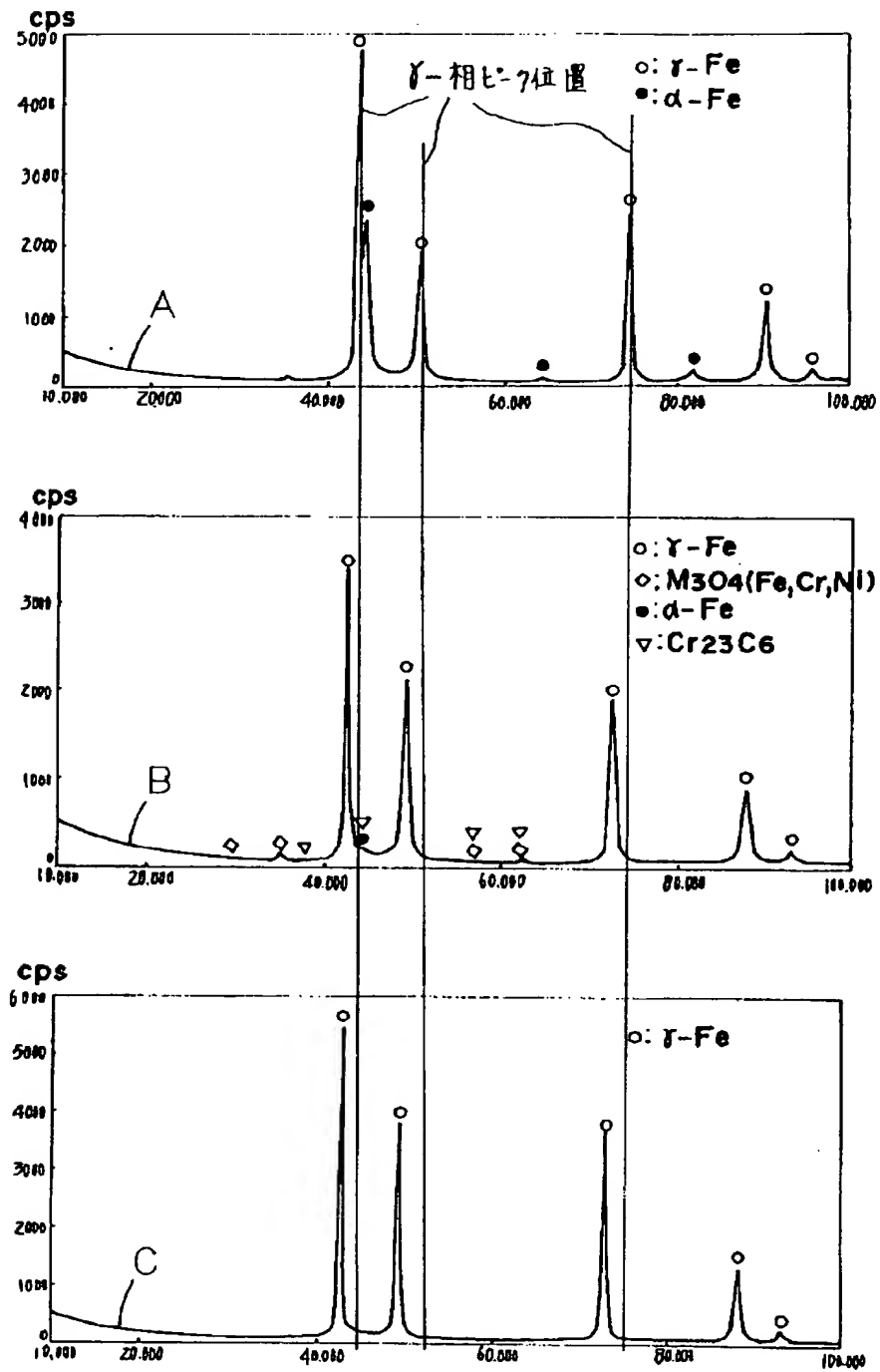
【図1】



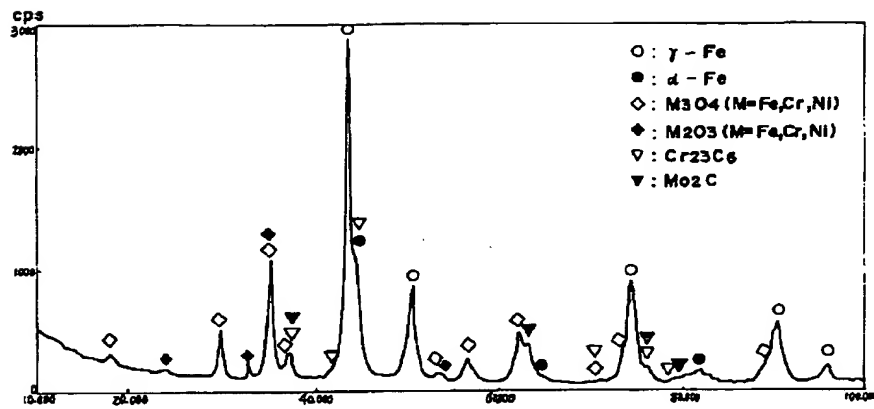
【図4】



【図2】

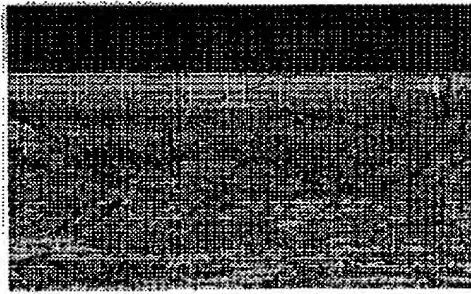


【図3】

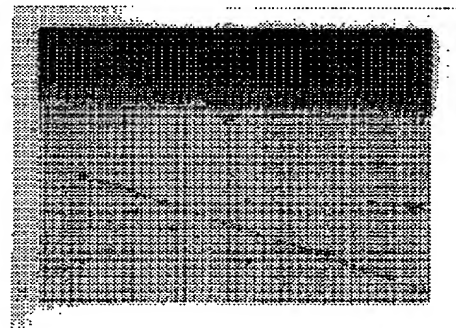


【図5】

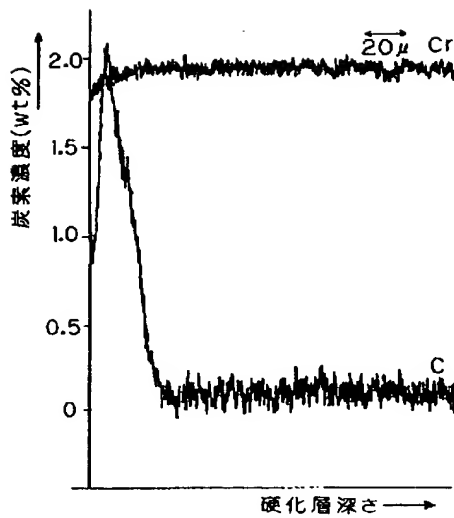
【図6】



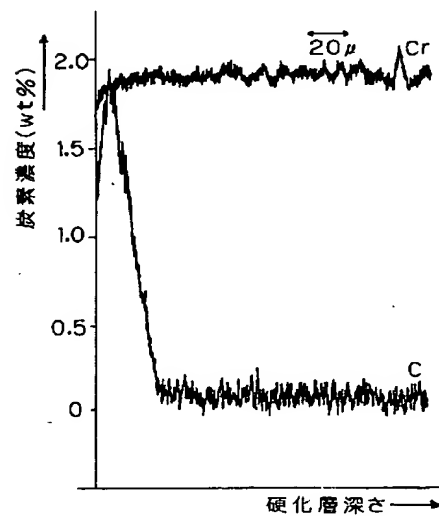
【図7】



【図8】

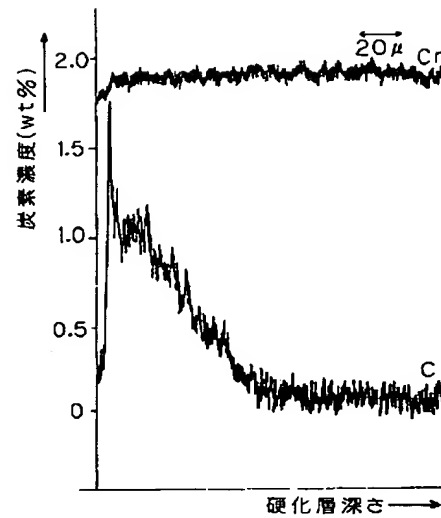


(a)



(b)

【図9】



(c)

【手続補正書】

【提出日】平成9年1月13日

【手続補正1】

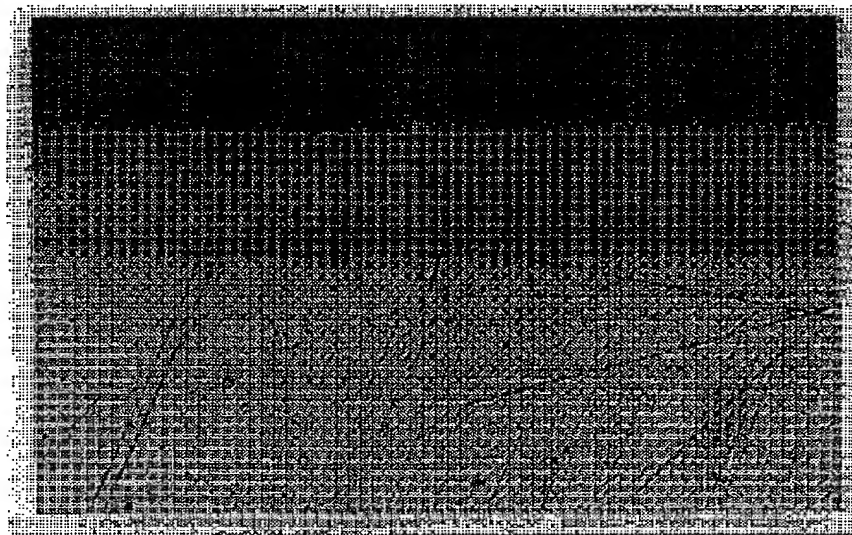
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図4

【補正方法】変更

【補正内容】

【図4】



図面代用写真

【手続補正2】

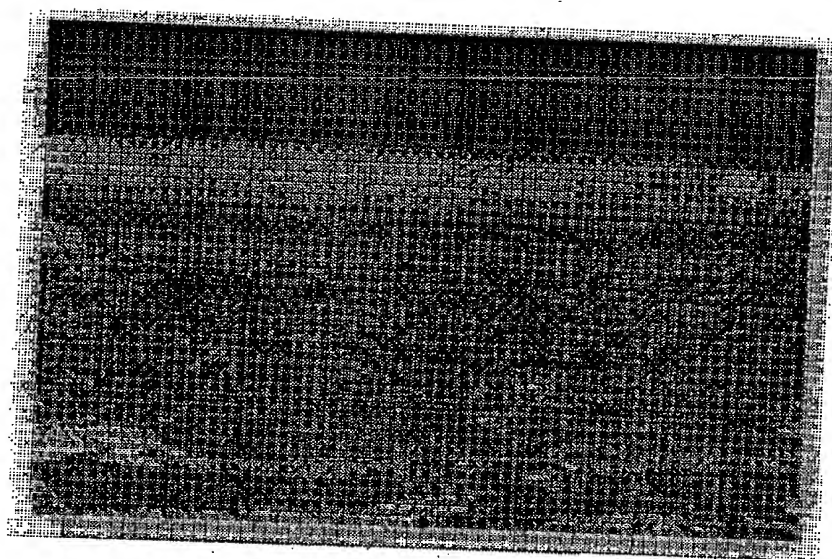
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図5

【補正方法】変更

【補正内容】

【図5】



図面代用写真

【手続補正3】

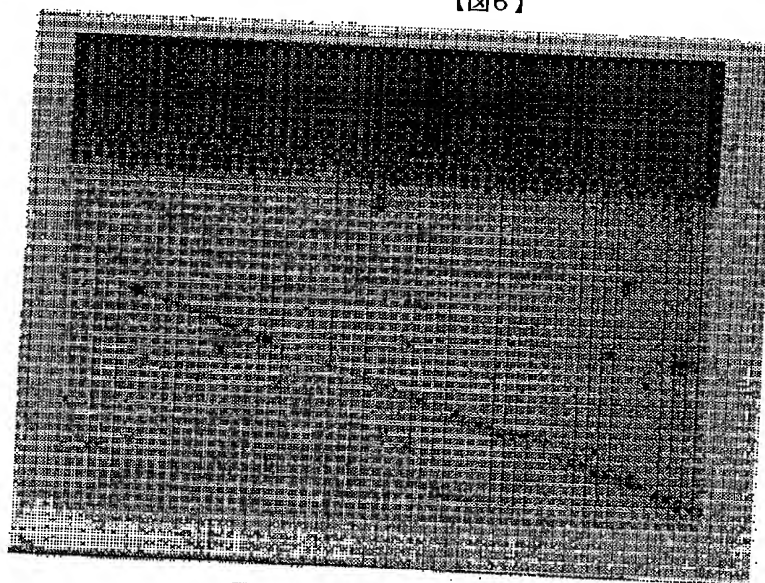
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図6

【補正方法】変更

【補正内容】

【図6】



図面代用写真